

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246209

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
C04B 35/52  
H01M 4/02  
H01M 4/58  
H01M 10/40

(21)Application number : 10-053310

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1998

(72)Inventor : MABUCHI AKIHIRO  
FUJIWARA MASARU

(54) NEGATIVE ELECTRODE CARBON MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND LITHIUM SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carbon material which gives high capacity and high initial efficiency when it is used as the negative electrode material of a lithium secondary cell, by coating the surface of a composite body of graphite and hard carbon with a calcined body of carbon.

SOLUTION: A composite body mean a two-layer structure and a mixture. To manufacture the two-layer structure, for example, isotropic pitch at a temp. higher than the softening point is mixed with a graphite to make the pitch coat on the graphite surface and then, the coated pitch is oxidized in air and carbonized in an inert atmosphere such as nitrogen. To prepare the mixture, the graphite and hard carbon are physically mixed in a mixer or the like. The obtd. composite body is dipped in an org. compd. such as pitch and tar at about 10 to 300° C for about 5 to 30 min and then, separated from the org. compd. Thereafter, the composite body is cleaned at 10 to 300° C by adding an org. solvent and then, carbonized in a nonoxidizing atmosphere. The obtd. carbon material has >372 Ah/kg discharge capacity, ≥88% initial efficiency and ≤3 m<sup>2</sup>/g BET specific surface area measured by nitrogen adsorption.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246209

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 A
C 0 4 B 35/52		H 0 1 M 4/02	D
H 0 1 M 4/02		4/58	
4/58		10/40	Z
10/40		C 0 4 B 35/52	A
		審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)	

(21) 出願番号 特願平10-53310

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月5日

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 馬淵 昭弘

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72) 発明者 藤原 賢

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外10名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極炭素材およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の負極材として使用した場合に電池の充放電容量が理論容量である372Ah/kgを超え、かつそれ自身を空気中で放置しても著しい劣化を生じない様な改質された炭素材、この炭素材からなるリチウム二次電池用の負極および負極材料ならびにこの負極材料を使用するリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 黒鉛とハードカーボンとの複合体の表面を炭素の焼成体でコーティングしたリチウム二次電池用負極炭素材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】黒鉛とハードカーボンとの複合体の表面を炭素の焼成体でコーティングしたリチウム二次電池用負極炭素材。

【請求項2】放電容量が372Ah/kgを超えることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用負極炭素材。

【請求項3】初期効率が88%以上であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用負極炭素材。

【請求項4】窒素吸着によるBET比表面積の値が、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用負極炭素材。

【請求項5】請求項1に記載の炭素材を構成要素として用いるリチウム二次電池用負極材料。

【請求項6】請求項5に記載の負極材料を用いるリチウム二次電池用負極。

【請求項7】請求項6に記載の負極を用いた非水系リチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム二次電池用負極炭素材およびそれを用いた、高い放電容量を有するリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】負極炭素材として黒鉛を用いたリチウム二次電池については、特開昭57-208079号公報（特公昭62-23433号公報）をはじめとして、数多くの公報類に開示されている。

【0003】しかしながら、負極炭素材（リチウム担持体）として黒鉛を用いる場合に、担持状態での負極炭素材の組成（ $\text{LiC}_6$ ）から求められるリチウム二次電池の理論的最大容量は、372Ah/kg（炭素ベース）であると言われており、放電容量に限界があるという問題点がある。

【0004】しかるに、リチウム二次電池を電源として使用するノートパソコンなどの電子機器類の機能向上に伴って、電池自体の性能をさらに一層向上させることが求められており、その負極に対する要求性能も高くなってきている。このような技術的な状況を考慮すると、負極容量に関して372Ah/kgという数値は、必ずしも満足すべき容量とはいえない。すなわち、従来から提唱されているような黒鉛層間化合物の寄与だけでは、リチウムを貯蔵できる量が充分ではないことが明らかとなってきた。

【0005】この問題点を解決するために、特開平8-298114号公報は、黒鉛にハードカーボンをコーティングした負極炭素材を提案している。しかしながら、ハードカーボンには必然的に細孔が多く存在しているために、これをコーティングした負極炭素材の性能は、空気からの吸湿などにより、次第に劣化するという大きな欠点を有している。

【0006】また、容量が高くて、初期効率が88%未満という低い負極炭素材を使用する場合には、正極のリ

チウムが失われるので、リチウム二次電池用負極材料としては不適である。

【0007】さらに、炭素材の窒素吸着によるBET比表面積値が $3\text{m}^2/\text{g}$ を超える場合には、電池としての安全性に問題点が発生する確率が急激に高くなるので、リチウム二次電池用負極材料としては、不適である。

## 【0008】

【発明が解決しようとする問題点】従って、本発明は、リチウム二次電池の負極材として使用した場合に電池の充放電容量が理論容量である372Ah/kgを超え、かつそれ自身を空气中で放置しても著しい劣化を生じない様な改質された炭素材、この炭素材からなるリチウム二次電池用の負極および負極材料ならびにこの負極材料を使用するリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

## 【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明者は、上記の様な技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、黒鉛とハードカーボンとの複合体の表面を炭素の焼成体でコーティングすることにより、リチウム二次電池の負極材として使用した場合に高容量かつ高初期効率を与える黒鉛系炭素材料が得られることを見出した。

【0010】即ち、本発明は、下記の炭素材を提供するものである；

1. 黒鉛とハードカーボンとの複合体の表面を炭素の焼成体でコーティングしたリチウム二次電池用負極炭素材。

【0011】2. 放電容量が372Ah/kgを超えることを特徴とする上記項1に記載のリチウム二次電池用負極炭素材。

【0012】3. 初期効率が88%以上であることを特徴とする上記項1に記載のリチウム二次電池用負極炭素材。

【0013】4. 窒素吸着によるBET比表面積の値が、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする上記項1に記載のリチウム二次電池用負極炭素材。

【0014】5. 上記項1に記載の炭素材を構成要素として用いるリチウム二次電池用負極材料。

【0015】6. 上記項5に記載の負極材料を用いるリチウム二次電池用負極。

【0016】7. 上記項6に記載の負極を用いた非水系リチウム二次電池。

## 【0017】

【発明の実施の態様】本発明において使用する黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化ピッチ系炭素繊維などが挙げられる。黒鉛の平均粒径は、通常1~100 $\mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは1~40 $\mu\text{m}$ 程度である。黒鉛の真密度は、通常2.0g/cc以上であり、好ましくは2.2g/cc以上である。また、X線広角回折法により得られる(002)面の面間隔は、0.338nm以下であり、より好ましくは0.336nm以下である。

【0018】一方、本発明において使用するハードカーボンとしては、炭素繊維の製造過程の中間生成物である不融化糸を1000~1400℃程度で炭化した炭素繊維、有機化合物を150~300℃程度で空気酸化した後、1000~1400℃程度で炭化した炭素材料などが例示できる。炭素材料の製造原料として使用する有機化合物としては、石炭系および石油系の等方性ピッチ、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂、フラン樹脂、フルフルール樹脂などが例示される。ハードカーボンを製造するに際し、炭化は、真空下または不活性ガスの流通下に行うことが好ましい。ハードカーボンの平均粒径は、通常1~100μm程度であり、好ましくは1~40μm程度である。ハードカーボンの真密度は、通常1.8g/cc以下である。また、X線掠角回折法により得られる(002)面の面間隔は、0.36nm以上である。

【0019】本発明において、「黒鉛とハードカーボンとの複合体」とは、二層構造体（粒径1~40μm程度の黒鉛を芯材として、ハードカーボンを厚さ0.01~4μm程度でコーティングした構造体：前者と後者の割合は、複合体重量を100部として、前者：後者=60:40~80:20程度（重量比）である）および黒鉛とハードカーボンとの混合物を意味する。二層構造体は、例えば、軟化点以上の等方性ピッチと黒鉛とを混合して、黒鉛表面にピッチをコーティングさせた後、空気酸化し、窒素などの不活性雰囲気中で炭化することにより製造することができる。また、黒鉛とハードカーボンとの混合物は、両者を混合機などにより物理的に混合することにより、調製できる。この混合物において、前者と後者の割合は、前者の量が後者の量よりも大きいことを必要とし、通常前者：後者=51:49~90:10程度（重量比）であり、より好ましくは前者：後者=60:40~80:20程度（重量比）である。本発明で使用する複合体において、黒鉛の割合が低すぎる場合には、電極特性として、急激な初期効率の低下を引き起こすことがある。

【0020】以下に、この様な複合体の表面を炭素の焼成体でコーティングする工程について説明する。

【0021】先ず、上記の様に得られる複合体を下記に示す有機化合物に温度10~300℃程度で、より好ましくは100~200℃程度で5~30分間程度浸漬し、次いで有機化合物から分離した後、有機溶媒を加えて10~300℃程度、より好ましくは10~100℃程度で洗浄処理し、次いで非酸化性雰囲気中で炭化することにより、所望の炭素焼成体コーティング層（低結晶性炭素乃至ソフトカーボンからなる被覆層）を備えた炭素材を得ることができる。

【0022】この複合体の浸漬工程で用いる有機化合物としては、炭化時に複合体表面にソフトカーボンのコーティング層を形成し得る材料、例えば、ピッチ、タールなどが挙げられる。

【0023】洗浄用の有機溶媒としては、特に限定され

ず、トルエン、メタノール、アセトン、ヘキサン、ベンゼン、キシレン、メチルナフタレン、タール中油などを使用することができる。この洗浄は、複合体表面に付着した有機化合物の厚さを調整し、かつ均一とするために行う。

【0024】洗浄処理した複合体の炭化は、例えば、600~1500℃程度、好ましくは800~1200℃程度の温度で、1~20時間程度、好ましくは3~12時間程度処理することにより実施できる。炭化を真空下で行う場合には、放電容量および初期効率をより一層改善することができる。

【0025】負極炭素材表面に形成される炭化層（ソフトカーボン層）が厚い程、負極と非水系リチウム二次電池に用いる電解液の有機溶媒とが反応し難くなる。従って、リチウム二次電池の負極として用いる炭素材のソフトカーボン層が厚い程、電解液の分解および負極の破壊が起こり難い。しかしながら、ソフトカーボン層が厚すぎる場合には、炭素材の負極材料としての充放電特性に悪影響を与える恐れがある。本発明者の研究によれば、ソフトカーボン層の厚さが0.1μm以下、通常0.01~0.1μm程度である炭素材を負極材料として用いる場合には、安全性と充放電特性とのバランスが良好なりチウム二次電池を製造することができることが判明した。ソフトカーボン層の厚さは、使用する有機化合物の量、浸漬温度、浸漬時間、有機溶媒による洗浄条件などを調節することにより、制御することができる。

【0026】このようにして得られた炭素材を粒度調整することにより、リチウム二次電池用負極材料として好適な炭素材を製造できる。粒度調整に際しては、例えば、フェザーミルと風力分級機を用いて、解砕・分級を行うことにより、複数の炭素粒子（一次粒子）が相互に付着して形成されている集合体（二次粒子）を分離させることができ、その結果、粒子径および粒子径分布をリチウム二次電池用負極材料として好適な範囲に制御することができる。炭素材は、数平均粒子径を5~40μm程度、より好ましくは5~20μm程度とし、最大粒子径を50μm以下、より好ましくは30μm以下とし、最小粒子径を3μm以上、より好ましくは5μm以上とすることが望ましい。この様に粒度調整を行うことにより、負極を作製する際の取扱が容易となり、負極としたときに効率よく特性を発現し得る負極材料を得ることができる。

【0027】かくして、公知のリチウム二次電池におけると同様にして、上記で得られた本発明のリチウム二次電池用負極を正極・電解液と組み合わせることにより、リチウム二次電池を作成することができる。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、以下の様な顕著な効果が達成される。

【0029】（1）黒鉛とハードカーボンとの複合体の表面を炭素の焼成体でコーティングした炭素材をリチウム二次電池の負極として使用する場合に、初期効率が88

%以上でかつ黒鉛の理論容量である372Ah/kgを超える高い放電容量が得られるので、同じ性能ではリチウム二次電池負極の体積および重量を著しく低減できるという効果がある。

【0030】(2) リチウム二次電池における上記の高い放電容量は、10サイクル程度の充放電後にも殆ど低下せず、100%あるいはそれに近い放電容量が維持される。

【0031】(3) 本発明による炭素材を空气中で放置させた場合の性能劣化の度合いは、黒鉛単独の場合と同様に小さいので、本発明炭素材を負極として使用するリチウム二次電池の放電容量維持率および初期効率維持率は、98%以上である。

【0032】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【0033】実施例1

1. 黒鉛とハードカーボンとの複合、および表面コーティング

黒鉛としては、マダガスカル産の天然黒鉛(平均粒径74  $\mu\text{m}$ 、真密度2.25g/cc、(002)面の面間隔0.335nm以下)を用いた。

【0034】ハードカーボンとしては、軟化点280℃の石炭系ピッチを空気雰囲気下250℃で2時間酸化処理を行った後、真空中1100℃で1時間熱処理を行った材料(平均粒径15  $\mu\text{m}$ 、真密度1.7g/cc、(002)面の面間隔0.37nm以上)を用いた。

【0035】複合は、黒鉛:ハードカーボン=6:4(重量比)となる様に両材料を配合し、物理的に混合することにより、行った。

【0036】得られた複合体をタールに150℃で20分間浸漬し、次いでタールから分離し、トルエンを加えて約50℃で洗浄した後、1100℃で2時間真空中に炭化を行うことにより、複合体表面を炭素の焼成体(ソフトカーボン層)により被覆した。

【0037】2. 炭素極(作用極)の作成

上記で得られた被覆黒鉛複合体92重量部とポリフッ化ビニリデン8重量部とを混合し、適量のN-メチルピロリドンに加え、攪拌した後、スラリー状物とした。このスラリー状物を電解銅箔上にドクターブレードを用いて塗布した後、110℃で30分間乾燥させ、ロールプレス機によりプレスして、電極材料を得た。この電極材料から1cm<sup>2</sup>の塗布部だけを残した電極を切り出して炭素極とし、さらに200℃で6時間真空乾燥した。

【0038】3. 試験セルの組立

前記の様に得られた炭素極に対し、対極として十分な量のリチウム金属を使用し、電解液として1mol/lの濃

度にLiClO<sub>4</sub>を溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒(体積比1:1)を使用し、セパレータとしてポリプロピレン不織布を使用して、リチウム二次電池(試験セル)を作成した。

【0039】4. 電極特性の測定

上記で得られたリチウム二次電池の充放電特性を測定した。

【0040】充電は、リチウム極に対して1mVまで1mA/cm<sup>2</sup>の定電流充電した後、1mVで定電位充電をトータルで12時間かけて行った。放電は、1mA/cm<sup>2</sup>の定電流放電でリチウム極に対して2.0Vまで行った。放電容量は、カット電圧が1.0Vの時の容量である。

【0041】また、上記の工程で作成した電極を空气中で3日間放置した後、上記と同様にして試験セルを組立て、上記と同様にして電極特性を測定した。

【0042】本実施例および実施例2~3ならびに比較例1~4の結果を後記の表1に示す。

【0043】実施例2

黒鉛とハードカーボンとの複合体の調製に際して、両者の複合割合を黒鉛:ハードカーボン=7:3(重量比)に設定した以外は実施例1と同様にして、順次所定の操作を行い、試験セルの評価を行った。

【0044】実施例3

黒鉛とハードカーボンとの複合体の調製に際して、両者の複合割合を黒鉛:ハードカーボン=8:2(重量比)に設定した以外は実施例1と同様にして、順次所定の操作を行い、試験セルの評価を行った。

【0045】比較例1

黒鉛とハードカーボンとの複合体の調製に際して、両者の複合割合を黒鉛:ハードカーボン=5:5(重量比)に設定した以外は実施例1と同様にして、順次所定の操作を行い、試験セルの評価を行った。

【0046】比較例2

黒鉛とハードカーボンとの複合体に代えて、ハードカーボンのみを使用した以外は実施例1と同様にして、順次所定の操作を行い、試験セルの評価を行った。

【0047】比較例3

複合体の表面をタール焼成体によりコーティングしなかった以外は実施例1と同様にして、順次所定の操作を行い、試験セルの評価を行った。

【0048】比較例4

黒鉛とハードカーボンとの複合体に代えて、黒鉛のみを使用した以外は実施例1と同様にして、順次所定の操作を行い、試験セルの評価を行った。

【0049】

【表1】

	調 製 直 後			空 気 中 で 3 日 間 放 置 後	
	第1サイクル 放電容量	第1サイクル 初期効率	第10サイクル 放電容量	第1サイクル 放電容量	第1サイクル 初期効率
実施例1	401	90.0	401 (100%)	396 (98.8%)	89.8 (99.8%)
実施例2	388	90.1	388 (100%)	386 (99.6%)	89.9 (99.8%)
実施例3	376	90.2	376 (100%)	375 (99.7%)	90.1 (99.9%)
比較例1	390	82.8	390 (100%)	385 (98.7%)	82.6 (99.7%)
比較例2	386	80.5	386 (100%)	385 (99.7%)	80.4 (99.9%)
比較例3	416	84.4	415 (99.8%)	318 (76.5%)	85.9 (101.8%)
比較例4	350	90.8	350 (100%)	348 (99.4%)	90.6 (99.8%)

括弧内の数値は調製直後に評価した時の値に対する比率（維持率）を示す

【0050】表1に示す結果から明らかな様に、本発明によれば、初期効率が高く、黒鉛の理論容量を超える放電容量を有するリチウム二次電池が得られる。また、本発明によれば、リチウム二次電池の容量は、10サイクル

30 程度の充放電サイクルでは、殆ど低下しない。しかも、本発明による電極は空気中での安定性に優れているので、空気中に3日間放置した後電池を組み立てても、電池特性には、殆ど変化が生じない。